

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 52-011118

(43)Date of publication of application : 27.01.1977

(51)Int.Cl.

C22C 38/16

(21)Application number : 50-087946

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 18.07.1975

(72)Inventor : SATO EIJI

HOTTA WATARU

NAITO HIROMITSU

MURATA TOMOYOSHI

**(54) LOW-ALLOY STEEL WITH EXCELLENT ANTI- SULFURIZING AND CRACKING PROPERTIES**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** A low-alloy steel of tensile strength above 30 Kg/mm<sup>2</sup> used in environment in which sulfides are present such as pipeline for natural gas and crude oil, pipes and casing for oil wells, a crude oil tanker, etc.

## ⑫特許公報(B2)

昭56-33460

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

②④公告 昭和56年(1981)8月4日

C 22 C 38/16  
38/22  
38/28  
38/38CBG  
CBG  
CBG  
CBG

6339-4K

発明の数 3

(全6頁)

1

2

## ⑤耐硫化物腐食割れ性の優れた低合金鋼

⑥特 願 昭50-87946

⑦出 願 昭50(1975)7月18日

公 開 昭52-11118

④昭52(1977)1月27日

⑦発 明 者 佐藤栄次

川崎市多摩区菅 1765

⑦発 明 者 堀田 渉

横浜市緑区市ケ尾町1172-12

⑦発 明 者 内藤浩光

川崎市中原区井田三舞町 64

⑦発 明 者 村田朋美

横浜市港北区下田町 391-21

⑦出 願 人 新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番  
3号

⑦代 理 人 弁理士 大関和夫

## ⑥引用文献

特 公 昭43-1256(JP, B1)

特 開 昭48-50921(JP, A)

特 開 昭48-50922(JP, A)

特 開 昭48-50923(JP, A)

特 開 昭48-50924(JP, A)

## ⑦特許請求の範囲

1 炭素0.02~0.3%、ケイ素0.1~2.0%、マンガン0.3~2.0%、硫黄0.001~0.03%、リン0.02%以下、アルミニウム0.001~0.1%、銅0.03~0.5%とタングステン0.004~0.2%、REM(セリウムなどの希土類元素)0.01~0.1%を含み残部が鉄および不可避免的な不純物からなる耐硫化物腐食割れ性の優れた低合金鋼。

2 炭素0.02~0.3%、ケイ素0.1~2.0%、マンガン0.3~2.0%、硫黄0.001~0.03%、リン0.02%以下アルミニウム0.001~0.1%、

銅0.03~0.5%とタングステン0.004~0.2%、REM(セリウムなどの希土類元素)0.01~0.1%を含み、さらにアンチモン、チタンにそれぞれ0.01~0.5%、クロム、モリブデンはそれぞれ0.01~2.0%のうち1種または2種以上を含有し、残部が鉄および不可避免的な不純物からなる耐硫化物腐食割れ性の優れた低合金鋼。

3 炭素0.02~0.3%、ケイ素0.1~2.0%、マンガン0.3~2.0%、硫黄0.001~0.03%、リン0.02%以下、アルミニウム0.001~0.1%、銅0.03~0.5%とタングステン0.004~0.2%、REM(セリウムなどの希土類元素)0.01~0.1%、を含有し、アンチモン、チタンはそれぞれ0.01~0.5%、クロム、モリブデンはそれぞれ0.01~2.0%のうち1種または2種以上を含有し、さらにボロン0.005%以下、ニオブ、バナジウムは0.01~1.5%、ジルコニウム0.01~0.5%のうち1種または2種以上を含有し残部が鉄および不可避免的な不純物からなる耐硫化物腐食割れ性の優れた低合金鋼。

## 発明の詳細な説明

本発明鋼は天然ガス、原油などの輸送ラインパイプ、油井管、油井用ケーシング、原油タンカーなど硫化物を含む環境で使用される引張強度3025 kg/mm<sup>2</sup>以上の低合金鋼を目的としている。

これらの環境で使用される鋼は単に引張強さ、衝撃値などの機械的性質のみでなく、比較的強度の高い鋼に発生する水素脆性割れ、強度の低い鋼に発生しやすい水素誘起割れに対する感受性も問題になる。

従来の耐硫化物割れ性の優れた鋼は水素脆性割れにのみ着目しており最も重要な解決策は硬度をH<sub>v</sub>(ピツカース硬度)250以下に保つことであつた。しかし強度の低いラインパイプ用鋼(例えばH<sub>v</sub>:180~220の調質鋼)も多量の水素が侵入すると圧延面に平行に分散している硫化物などの介在物集合体や局部的な硬化部にそつて

3

割れが発生し、それらが連結して割れが貫通することがある。いずれの場合にも環境から侵入する水素量が極めて重要な役割りを果しており水素量を制御することで水素脆性割れも水素誘起割れも避けることが出来る。

本発明鋼は、銅とタングステンを複合添加することにより侵入水素量を従来鋼の1/3~1/20程度まで低下させ、さらにREM(セリウムなどの希土類元素)を添加することにより鋼中の水素集積場所となり割れ発生の起点ともなる硫化マンガンを微細化、あるいは球状化することで耐水素脆性割れおよび耐水素誘起割れ性を著しく改良した耐硫化物腐食割れ性を有する低合金鋼である。

本発明鋼は炭素0.02~0.3%、ケイ素0.1~2.0%、マンガン0.3~2.0%、硫黄0.001~0.03%、リン0.02%以下、アルミニウム0.001~0.1%で銅0.03~0.5%とタングステン0.004~0.2%、REM(セリウムなどの希土類元素)0.01~0.1%を含み残部が鉄および不可避免的不純物からなるものでこれを第1発明鋼とする。さらに上記発明鋼にアンチモン、チタンはそれぞれ0.01~0.5%、クロム、モリブデンはそれぞれ0.01~2%、のうち1種または2種以上を含有し、残部が鉄および不可避免的不純物からなるものでこれを第2発明鋼とする。さらに第2発明鋼にボロン0.005%以下、ニオブ、バナジウムおのおのについては0.01~1.5%、ジルコニウムについては0.01~0.5%のうち1種または2種以上を添加した鋼を第3発明鋼とする。

以下に本発明鋼の成分限定理由について述べる。

炭素は本発明鋼に強度を附与するために不可欠であるが、0.02%未満では強度が著しく低下する。また0.3%を超えると水素に起因する水素脆性感受性が著しく高まる。

ケイ素は銅の製造上脱酸剤として必要であり、焼入性を増すためにも0.1%以上必要である。しかし過剰に添加すると鋼を脆化させ、硫化物腐食割れ性には悪影響を及ぼすので上限を2%とした。

マンガンは鋼に強度靱性を附与するため、また硫黄による高温脆化を防止するため0.3%以上必要であるが2%を超すと靱性を劣化させる。

銅は鋼中硫化物を微細分散させ巨大な硫化物、あるいは伸延された硫化物集合体によるノッチ効果を減じることにより割れ発生を抑止する働きを

4

もっており0.03%以上で有効となる。

第1図は硫化物腐食割れ試験として用いられる硫化水素飽和人工海水に、CO, 14%, Si 0.27%, Mn 0.88%, P 0.012%, S 0.016%, Al 0.03%を基本成分として銅の添加量を変えた各種鋼を100時間浸漬した後、水銀置換法(45℃)で測定した侵入水素量(拡散性水素、放出水素量とも言う)と鋼中の銅含有量との関係を示し、たものである。侵入水素量は銅約0.2%添加で1.5 ppm まで低下しそれ以上添加しても大きな効果はない。前記のように銅は環境から鋼中への水素侵入を抑制するのに有効であるが熱間加工性を考慮してその上限を0.5%とした。

本発明鋼の主要点の一つは銅とタングステンの複合添加であり、第1図の場合と同様の基本成分を有する0.2%銅添加鋼に、さらにタングステン0.004~0.2%を添加した時の侵入水素量の変化を第2図に示した。

第2図に示すように銅とタングステンを共存させると複合効果が現われタングステン0.004%添加で侵入水素量は銅単独添加の場合よりさらに1/3近くまで低下する。タングステンの効果は0.004%以上の添加で有効となり水素の鋼中への侵入を著しく低下させることが出来る。しかし多量のタングステンの添加は鋼の靱性を劣化させるのでその上限を0.2%とした。

REM(セリウムなどの希土類元素)の添加は割れ発生点となり得る硫化物を球状化しそのノッチ効果を減ずるのが目的である。硫化物球状化の条件は通常の製鋼条件下では、REM/S比3~7程度が有効範囲と認められる。

Sレベルは、下限は0.001~0.003%まで達成可能であり、上限は、通常製鋼では0.03%程度までである。従つて、REMによる球状化条件を考慮して、REM添加の下限を0.01%とし、上限を0.1%とした。

アンチモンは、本来鋼中に多量に添加されると、粒界脆化を促進する。しかし、H<sub>2</sub>Sを含む環境では、アンチモンは安定硫化物を生成し、腐食および侵入水素量を著しく減少させ、耐硫化物割れ性を向上させるので、その適正範囲を0.01~0.5%とした。

チタンは、通常鋼中では含有される窒素と硫黄と反応して、チタン硫化物、窒化物を生成する。

5

6

これらは、鋼中に微細に分散し、従つて、鋼中に侵入した水素を分散、捕捉することにより、耐硫化物割れ性を向上させる。その適正範囲は0.01～0.5%である。

P, Sは共に鋼の耐硫化物割れ性を悪化させる元素であり、可能な限り低下させる必要がある。Pは0.02%以下、Sは0.001～0.03%とする。

Alは脱酸目的で添加される。多量に添加すると、鋼の脆化を促進するので、その上限を0.1%とした。脱酸上必要下限量は0.001%以上である。

クロム、モリブデンは焼入れ性および焼戻し抵抗の向上および耐食性の向上のため添加されるが、焼入れ、焼戻しの有効下限添加量は、0.01%以上であり、その上限は、2.0%であり、経済性を考慮した耐食性の有効範囲もこの範囲にある。また

ボロンは必要に応じて鋼の焼入れ性を高めるため0.005%以下添加される。

そしてニオブ、バナジウム、ジルコニウムは焼戻し抵抗向上のため添加するが、焼戻し抵抗の下限は、ニオブ、バナジウム、ジルコニウムは、それぞれ0.01%であり、上限は多量添加するとその経済性と靱性をそこなうことから、ニオブ、バナジウムについては、それぞれ1.5%、ジルコニウムは0.5%とした。ニッケルは靱性改善のため添加し得るが硫化物の存在する環境では鋼中への水素侵入を促進するので出来るだけ少ない方がよい。

※い。

本発明鋼の技術思想は(1)銅とタングステンの複合添加により鋼中への水素侵入を著しく抑制すること、(2)REMの添加により割れ発生起点となり得る硫化物を微細化あるいは球状化して割れ発生を防止すること(3)銅、タングステンの複合添加を主体としてさらにクロム、モリブデンなどを添加することで腐食量を低下させること、の三点にある。

本発明に従つた化学組成からなる鋼は常法により、転炉、電気炉などで溶製され、常法により熱間圧延あるいは熱間鍛冶したまま、あるいはその後焼入れ焼戻し熱処理を組合せることで使用に供される。

次に本発明鋼の実施例について述べる。

第1表は転炉で溶製し、造塊、熱延した後焼入れ、焼戻し処理した抗張力80キロ級高張力鋼の化学組成を、また第2表にそれらの機械的性質を示した。

硫化水素飽和入工海水中で片持ち定荷重法により0.1Rノッチ付き試料に降伏点の90%まで荷重を与えて耐水素脆性割れ性を調べた結果を第3図に示した。その結果いずれの実施例についても比較鋼が100時間以内で破断したのに比較し400時間まで破断せず本発明鋼の優れた耐水素脆性割れ性を実証した。また侵入水素量が著しく低下したため鋼中硫化マンガンなどの介在物にそつて発生する水素誘起割れも抑制された。

第1表

(単位wt.%)

	№	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	W
比較鋼	1	0.13	0.22	0.96	0.015	0.018	0.025	—	—
	2	0.15	0.25	0.85	0.013	0.015	0.030	0.20	—
本発明鋼	3	0.13	0.24	0.80	0.013	0.011	0.04	0.18	0.014
	4	0.14	0.26	0.85	0.014	0.016	0.03	0.17	0.016
	5	0.15	0.24	0.92	0.017	0.019	0.035	0.21	0.010
	6	0.15	0.24	0.89	0.012	0.010	0.035	0.17	0.013
	7	0.14	0.23	0.90	0.011	0.012	0.032	0.17	0.015
	8	0.14	0.25	0.92	0.013	0.014	0.041	0.18	0.011
	9	0.15	0.24	0.85	0.014	0.016	0.035	0.19	0.017
	10	0.14	0.26	0.81	0.015	0.015	0.040	0.20	0.013
	11	0.14	0.25	0.91	0.016	0.017	0.035	0.20	0.018

7

8

	%	REM	B	S b	T i	C r	M o	Z r	N b	V
比較鋼	1	—	—	—	—	2.40	0.36	—	—	—
	2	—	—	—	—	1.16	0.42	—	—	—
本 発 明 鋼	3	0.051	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	0.05	0.001	—	—	—	—	—	—	—
	5	0.051	0.001	—	0.03	—	—	—	—	—
	6	0.050	—	0.10	—	—	—	—	—	—
	7	0.049	—	—	—	1.00	—	—	—	—
	8	0.048	—	—	—	1.20	0.42	—	—	—
	9	0.051	—	—	0.34	1.05	—	—	—	—
	10	0.049	—	—	—	1.00	—	0.05	—	—
	11	0.048	—	—	—	—	0.30	—	0.035	0.040

第 2 表

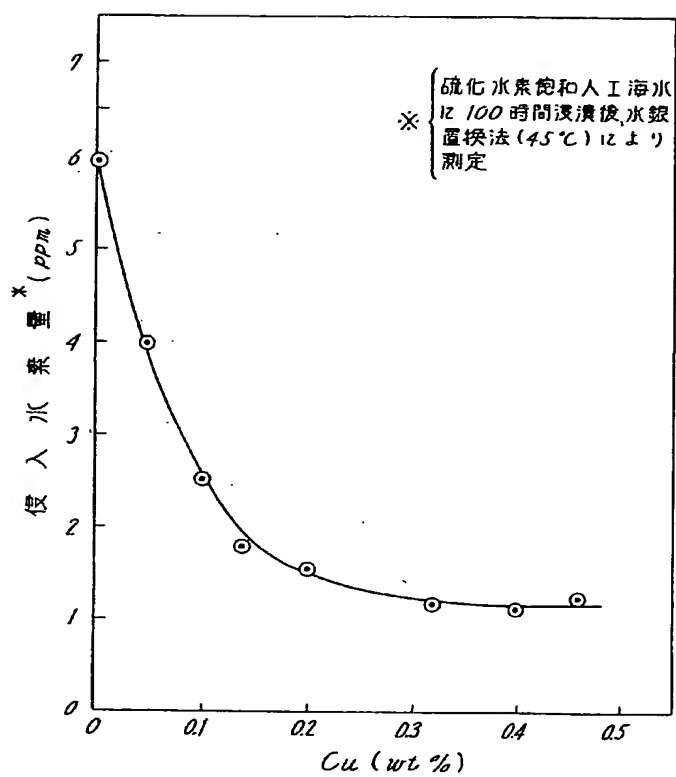
	%	引張強さ (Kg/mm <sup>2</sup> )	降伏強さ (Kg/mm <sup>2</sup> )
比較鋼	1	82.3	75.1
	2	80.3	72.0
本 発 明 鋼	3	80.5	75.6
	4	83.3	80.5
	5	81.5	76.7
	6	81.1	76.5
	7	80.6	76.0
	8	82.2	77.6
	9	81.2	76.6
	10	82.1	77.4
	11	80.7	77.8

## 図面の簡単な説明

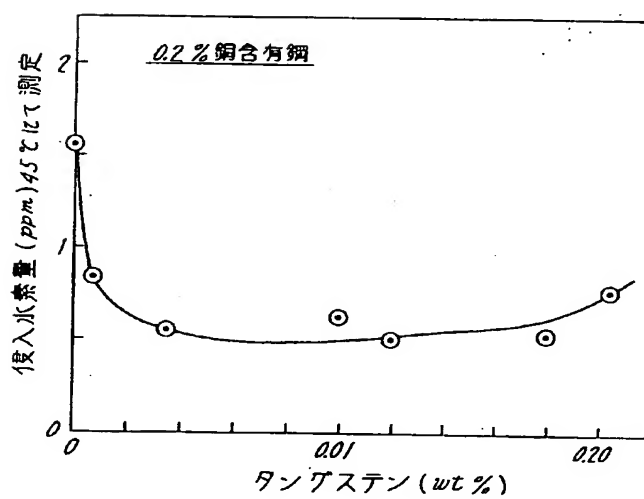
第1図は銅添加量と侵入水素量との関係を示した図、第2図は炭素、ケイ素、マンガンなどは第1図と同様でさらに銅0.2%を添加した鋼にタングステン0.004~0.2%を添加した時の侵入水素量の変化を示す図、第3図は第1表に示した各種鋼の耐水素脆性割れを0.1Rノッチ付き試料を用い片持ち定荷重法により硫化水素飽和人工海水中で試験した結果(400時間まで)を示した図である。

30

第1図



第2図



第3図

